

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑭特許出願公開
昭52—126500

①Int. Cl. ²	識別記号	②日本分類	庁内整理番号	③公開	昭和52年(1977)10月24日
C 08 G 61/08 #		28(5) M 0	6911-45	発明の数	1
C 08 K 5/17	C A M	25(1) D 96	6911-45	審査請求	未請求
C 08 L 65/00		13(9) G 2	6703-4A		
		25(1) A 121.2	7202-48		

(全 6 頁)

④開環重合高分子の回収方法

⑤特 願 昭51-42500

⑥出 願 昭51(1976) 4 月16日

⑦発 明 者 小谷 悌三
横浜市緑区十日市場町1865-12
6

同 松本修一
横浜市緑区青葉台 2-29

⑧発 明 者 今泉文蔵

大和市つきみ野 1-10-29

同

五十嵐勝利

横浜市緑区青葉台 2-29

⑨出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地 2 丁目11番24
号

⑩代 理 人 弁理士 大野善夫

明 細 書

1. 発明の名称 開環重合高分子の回収方法

2. 特許請求の範囲

極性基または極性基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体を必須成分とする開環重合モノマーを、W、Mo または Re の化合物を含むノタセレス触媒を用いて開環 (共) 重合した系に、N-アシルエタノールアミン化合物およびアミン系非イオン界面活性剤から選ばれた少なくとも1種を加えた後、スチームストリッピングして重合体を水性スラリーとして回収することを特徴とする開環重合高分子の回収方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は W、Mo または Re の化合物を含むノタセレス触媒を用いて極性基または極性基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体を開環 (共) 重合

した系から重合体を効果的に回収し、脱触媒を効果的に行なう方法に関する。

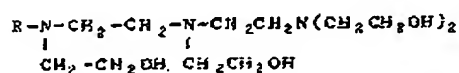
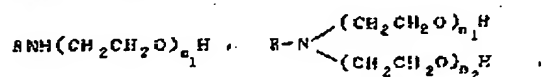
本出願人は、2-シアノ-5-ノルボルネン等極性基置換ノルボルネン誘導体と炭素-炭素二重結合を含む低分子とのブロック共重合体 (特開昭 50-59500)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボイミドの開環 (共) 重合法 (特開昭 50-52197)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物の開環 (共) 重合法 (特開昭 50-58199) 等極性基置換ノルボルネン誘導体の開環 (共) 重合に関し多くの検討を重ねて来た。これら極性基置換ノルボルネン誘導体を開環 (共) 重合するためには、W、Mo または Re の化合物を含むノタセレス触媒を用いる。しかし、これら触媒が重合体中に残存し易く、そのまま放置すると製品を暗緑色、暗褐色、暗赤色、黄色等に着色させ製品の価値を下げる上に、熱劣化を促進させるのでできるだけ除去する必要がある。

従来、α-オレフィンをアルミニウム化合物と遷移金属化合物を主成分とする触媒で重合した系

をアルコールで処理する方法(特公昭33-6100)、それを水またはキレート化剤を含む水溶液中で処理する方法(特公昭35-13046)、ブタジエンのような単量体を周期律表オ1~Ⅱ族、Ⅲ族の有機金属化合物を含む触媒で重合した系をヒマシ油で処理する方法(特公昭48-12193)、それらを有機カルボン酸と塩化カルシウム等との組合せで処理する方法(特公昭37-17497)またはそれらを特定の構造のリン酸エステルで処理する方法(特公昭47-22687)、シクロアルケンをWまたはMo化合物とアルミニウム化合物とから成る成分により開環重合した系に、水、アルコール類または有機酸を加えて触媒を失活させ、次いでキレート化剤を加えた後、水またはアルコール中で重合体を析出させる方法(特開昭48-678)、さらには極性基置換ノルボルネン誘導体をWまたはMoの化合物を含むメタセシス触媒で重合させた系にキレート化剤または失活剤を加えて触媒を失活させた後、水またはキレート化剤を含む水溶液中に投じる方法(特開昭49-130500)などが知られている。

ームストリップングして重合体を水性スラリーとして回収する方法である。この方法によれば、重合体溶液から容易に重合体を回収し得、かつ製品の着色、劣化の原因となるW、MoまたはReの化合物を含むメタセシス触媒の失活化を効果的に抽出し得る。

本発明において用いるN-アシルエタノールアミン化合物とは脂肪酸アミドまたはイミドとエチレンオキドを反応させて得られる化合物で、例えば $RCONH(CH_2CH_2O)_{n_1}H$, $RCON\begin{matrix} (CH_2CH_2O)_{n_1}H \\ (CH_2CH_2O)_{n_2}H \end{matrix}$, $R\begin{matrix} -CH-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > N(CH_2CH_2O)_{n_1}H$ で示される化合物である。またアミン系非イオン界面活性剤とは脂肪酸アミンとエチレンオキドを反応させて得られる化合物で、例えば



などが含まれる。ここでRは脂肪酸基、 n_1 、 n_2

しかし、アルミニウム、チタン、コバルト、ニッケル化合物などに比べて、W、MoまたはRe化合物を含むメタセシス触媒は失活後の抽出性、着色性、分散性が著しく異なり、またゴムと樹脂状物ではその挙動も大巾に異なり、従来の方法ではW、MoまたはRe化合物の除去が不充分である。

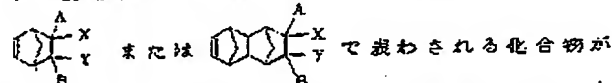
本発明者らは、極性基または極性基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体(以下極性基置換ノルボルネン誘導体という)を必須成分とする開環重合性モノマーからW、MoまたはRe化合物を含むメタセシス触媒を用いて得た開環(共)重合体の溶液から、脱触媒および高分子の回収を効率的に行なう方法を鋭意検討した結果本発明に至つたものである。

すなわち本発明は、極性基置換ノルボルネン誘導体を必須成分とする開環重合性モノマーを、W、MoまたはReの化合物を含むメタセシス触媒を用いて開環(共)重合した系に、N-アシルエタノールアミン化合物およびアミン系非イオン界面活性剤から選ばれた少なくとも1種を加えた後、ステ

は20までの整数である。

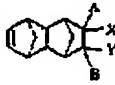
本発明に使用するN-アシルエタノールアミン化合物またはアミン系非イオン界面活性剤の量は好ましくは溶液中の開環重合体に対して0.5~5重量%であり、0.5重量%未満ではスチームストリップング時の分散が不充分になり易く、触媒残渣が重合体中に残り易い。また5重量%を超えると乳化状態となりスチームストリップング時液が立ち易くなる傾向にある。

本発明において使用される極性基置換ノルボルネン誘導体としては、たとえば一般式



挙げられる。(式中AおよびBは水素または C_{1-10} の炭化水素基、XおよびYは水素、 C_{1-10} の炭化水素基、ハロゲン、ハロゲンで置換された C_{1-10} の炭化水素基、 $-(CH_2)_nCOOR^1$ 、 $-(CH_2)_nOCOR^1$ 、 $-(CH_2)_nCN$ 、 $-(CH_2)_nCONR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nCOOR^4$ 、 $-(CH_2)_nOCOZ$ 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nY$ またはXとYから構成された $\begin{matrix} -CO \\ | \\ -CO \end{matrix}$ もしくは $\begin{matrix} -CO \\ | \\ -CO \end{matrix}RR^5$ を示す。

し、X、Yの少なくとも1つは水素または炭化水素基以外の基である。(なおR¹はC₁₋₂₀の炭化水素基、R²、R³、R⁴は水素またはC₁₋₂₀の炭化水素基、Zはハロゲンで置換された炭化水素基、Tは-BI₂ED₃₋₉(R⁵はC₁₋₁₀の炭化水素基、Bはハロゲン、OCOR⁶またはOR⁶、pは0~5の整数)、nは0~10の整数を示す。)具体的な例としては、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸フェニル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸シクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アリル、5-ノルボルネン-2-イルアセテート、5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N-

2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、2-トリクロルシリル-5-ノルボルネン、2-(ジメチルメトキシシリル)-5-ノルボルネン、2-(ジメチルアセトキシシリル)-5-ノルボルネン、2-ドリメチルシリル-5-ノルボルネン、などが挙げられる。また一般式  で表わされる化合物としては、2

-シアノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4;5,8-ジメタノナフタレン、2-カルボメトキシ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4;5,8-ジメタノナフタレン、2-クロール-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4;5,8-ジメタノナフタレンなどが挙げられる。

本発明は、これらの極性基置換ノルボルネン誘導体の開環(共)重合体は勿論、極性基置換ノルボルネン誘導体とそれと共重合可能な開環重合性のシクロアルケンとの開環共重合体に適用することもできる。

開環重合性のシクロアルケンをさらに具体的に

メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジエチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N,N',N'-テトラメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジアミド、5-クロール-2-ノルボルネン、5-メチル-5-クロール-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸クロロエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸ジブロムプロピル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸シクロロプロピル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸モノクロルフエニル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸モノブロムフェニル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリブロムフェニル、2,3-ジクロール-5-ノルボルネン、2-ブロム-5-ノルボルネン、2-ブロムメチル-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリブロムベンジル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸銀水物(銀水ハイミツク酸)、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸銀水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-フェニル

示すと、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデセン、シクロドデセン、シクロオクタデセン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、ノルボルネン、ノルボナジエン、3-メチルシクロペンタン、4-メチルシクロペンタン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

本発明の方法を極性基置換ノルボルネン誘導体と開環重合性のシクロアルケンとの開環共重合体に適用する場合、極性基置換ノルボルネン誘導体が全体の10モル%以上含まれることが好ましい。

またこれらの開環重合体または開環共重合体を製造するに当り、反応系に炭素-炭素二重結合を有する不飽和重合体を存在させることにより、不飽和重合体とのブロンクおよび/またはグラフト共重合体を得ることもできる。不飽和重合体の例としては、たとえばポリブタジエン、ステレン

ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリアルケナマーなどを挙げることができる。

本発明に使用されるメタセシス触媒とは、通常 (a) W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、(b) デミングの周期律表 1A、2A、3B、8A、9A あるいは 10B 族元素の化合物で少なくとも 1 つの元素-炭素結合あるいは元素-酸素結合を有するものから選ばれた少なくとも 1 種の組合せからなる触媒であるが、場合によつては触媒活性を高める添加剤を加えることもできる。

(a) 成分として適当な W、Mo あるいは Re の化合物は、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体、およびその誘導体、あるいはこれらの組合わせであるが、W および Mo の化合物、特にこれ等のハロゲン

化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が重合活性、実用性の点から好ましい。また反応によつて上記の化合物を生成する 2 種以上の化合物の混合物も含まれる。

特に好ましい具体例として MoCl_5 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$ 、 WCl_6 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4$ 等が挙げられる。

(b) 成分として適当な化合物は周期律表の 1A、2A、3B、8A、9A または 10B 族元素の化合物で少なくとも一つの元素-炭素結合を有するものあるいはこれらの水素化物であり、特に好ましいものの例としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCN}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ 等を挙げることができる。

(a) 成分と (b) 成分の量的関係は金属原子比で (a) : (b) が 1 : 1 ~ 1 : 20、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲で用いられる。

(c) 成分としては各種の化合物が使用でき、例え

ば次のものが含まれる。

- (1) 単体ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{BP}$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などのホウ素の非有機金属化合物、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などのケイ素の非有機金属化合物、
- (2) アルコール類、ヒドロパーオキシド類およびパーオキシド類、
- (3) 水、(4) 酸類、(5) アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物、(6) エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキサセタンなどの環状エーテル類、
- (7) N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ピペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、(8) N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミンなどの N-ニトロソ化合物、(9) トリクロルメタミン、N-クロルサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどの N-Cl、N-Cl 基を含む化合物、
- (10) パラアルデヒドなどのアルデヒド重合体などが含まれる。

また、(A) 成分と (C) 成分の量的関係は添加す

る (C) 成分の種類によつてきわめて多様に変化するため一概に規定できないが、多くの場合 (C)/(A) (モル比) が 0.005 ~ 10、好ましくは 0.05 ~ 1.0 の範囲で用いられる。

本発明の対象とする重合体の分子量は触媒の種類、濃度、重合温度、溶媒の種類および単量体濃度などの反応条件を変えることによつて調節することが可能であるが、 α -オレフィン類、 α -シオレフィン類またはアセチレン類などの分子内に少なくとも一つの炭素-炭素二重結合または三重結合を有する化合物、あるいは塩化アリル、アリルアルコールなどの活性アリル化合物の適当量を反応系に添加することにより調節してもよい。

本発明の方法においては、N-アレルエタノールアミン化合物、アミン系非イオン界面活性剤が、W、Mo または Re の化合物を含むメタセシス触媒を不活性化し、スチームストリッピング時の分散作用を助け、かつ触媒作用をするので、重合停止剤および/または分散剤として使用することができる。得られる極性基置換ノルボルネン誘導体

を含む樹脂 (半) 重合体に異なれど、触媒活性は非常に少なく、触媒活性による着色や熱劣化は非常に低減される。

なお、本発明の方法において重合停止剤の添加をスチームストラッピングするに際して、アレート化合物を添加することを認めるものではない。

次に実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例に制限されるものではない。

実施例 1

本実施例は重合停止剤としての作用を示す。

あらかじめよく洗浄し、真空中乾燥した容積 1 l の撹拌機付きオートクレーブを真空置換したのち、5-ノルボルネン-2-ニトリル 120 g、溶媒の 1,2-ジクロロエタン 500 g、1-ヘキセン 0.5 g を仕込んで混合する。別に十分乾燥、真空置換した 100 ml のフラスコ中に六価化タングステンの 0.05 mol/l トルエン溶液 10 ml とパラアルデヒドの 0.1 mol/l のトルエン溶液 7.5 ml を入れて混合し、容器で 10 分間反応させた。フラスコの内容物全

量をオートクレーブに加え、容器で 10 分間反応させたのちトリイソブチルアルミニウムの 0.5 mol/l トルエン溶液 3 ml を加え、50℃で重合を開始した。重合開始後 2 時間で表 1 の化合物各 3.6 g ずつを撹拌しつつ加え、冷却後 0.5 時間および 2 時間後の転化率を測定し、重合停止剤としての効果をしらべ、表 1 に示した。表 1 より、重合の停止したことがわかる。

表 1 実施例 1、実施例 2 の結果

添 加 剤	停止剤添加後の転化率 (%)			クラゲ凝縮 (mm)
	0 時間	0.5 時間	2 時間	
無 添 加	61.3	70.8	92.5	あり
水のみ添加	60.1	60.5	60.5	あり
メタノール	60.4	60.8	60.8	あり
$C_{12}H_{25}CONH_2$ ¹⁾	61.8	62.0	62.0	5-10
$C_{17}H_{35}CONH_2$	62.2	62.4	62.3	5-10
$C_8H_{17}CON(CH_2CH_2OH)_2$	60.5	60.8	60.9	5-10
$C_{12}H_{25}NH_2$	63.2	63.2	63.2	3-10
$C_8H_{17}NH_2$	61.4	61.5	61.5	3-10
$C_{12}H_{25}NH_2$	60.7	60.9	60.8	3-10

1) Z は CH_2CH_2OH を示す。

実施例 2

本実施例では本発明の添加剤の分散効果、沈降効果を示す。実施例 1 と全く同様にして、50℃で 4 時間重合したオートクレーブ中に表 1 の化合物の 20% 水溶液 20 ml を加え、充分撹拌後重合溶液をとり出し、別に水 10 l を少しずつ加え水中抽型エマルジョンとし、20 l の容器中の流水中にスチームを通じながら固形分として 10 g/分の速度で所定エマルジョンを落下し、1,2-ジクロロエタン、トルエン、未反応モノマーを水と共に除去し、5-ノルボルネン-2-ニトリルの撹拌重合体をスラリーとして得た。

表 1 の化合物を加えた場合のスラリーの径を表 1 に示した。表 1 のようにそのスラリーの径は 3-10 mm 位で分散は良好であった。

一方、添加剤の 20% 水溶液 20 ml の代りに、水 20 ml またはメタノールの 20% 水溶液 20 ml を加えた場合にはスラリーが得られず 20 l 容器中でかたまってしまった。

次に、このようにして得た撹拌重合体中のタン

グステン量を紫外吸収スペクトルを用いて測定した。表 2 の結果のように、本発明の方法によると重合体中に残存するタングステン量が大幅に減少した。更に、これも重合体を 70℃で 3 昼夜真空乾燥した後クラフツヤーで粉末にし、次いで 70℃で 1 昼夜真空乾燥した。その乾燥した粉末を 220℃の温度、100 kg/cm^2 の荷重で厚さ 0.5 mm のシートにし、その色調を観察し、表 2 に示した。

表 2 実施例 2 の測定結果

添 加 剤	残存タングステン量 (重量%)	色 調
水のみ添加	0.069	赤黄色透明
メタノール	0.070	赤黄色透明
$C_{12}H_{25}CONH_2$	0.009	微黄色透明
$C_{17}H_{35}CONH_2$	0.014	"
$C_8H_{17}CON(CH_2CH_2OH)_2$	0.008	"
$C_{12}H_{25}NH_2$	0.009	"
$C_8H_{17}NH_2$	0.007	"
$C_{12}H_{25}NH_2$	0.012	"

1) Z は CH_2CH_2OH を示す。

実施例3

あらかじめトルエン-メタノール系で精製したステレン-ブタジエンゴム (88B 1502) 12 g を 1,2-ジクロロエタン 500 g にとかし、窒素下 1 l オートクレープに仕込み、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル 120 g と 1-ヘキセン 0.5 g を加え、攪拌する。別に六塩化タンゲステンの 0.05 mol/l トルエン溶液 10 ml、パラアルデヒドの 0.1 mol/l トルエン溶液 7.5 ml を実施例 1 と同様処理し、仕込んだ後、50℃ に昇温し、トリスブチルアルミニウムの 0.5 mol/l トルエン溶液 3 ml を加え、5 時間反応させる。室温まで冷却し、窒素下で 4 分静置し、各々の反応溶液に $C_{12}H_{25}CONH \cdot CH_2CH_2OH$ 16.5 重量% 水溶液を 1 ml、5 ml、10 ml および水のみを 15 ml 攪拌下で加える。

次いで実施例 2 と同様ニスチームクラミングし、スラリーの粒色、残存タンゲステン量、成形した板の色調を測定した。表 3 の結果のように、水で触媒を失活させたものはクラミング時に固まり、残存タンゲステン量も多い。更にエタノールアミ

ンの 16.5% 水溶液 5 ml で処理した場合も同様凝固し、また本発明の添加剤に比べ残存タンゲステンの量も多い。 $C_{12}H_{25}CONHCH_2CH_2OH$ の 16.5 % 水溶液の添加量が 1 ml (重合体に対して約 0.5 重量%) の場合、クラミング時のスラリーの粒径が 10 ~ 20 μm と大きく、これ以上少ないと凝結してしまう。一方その 16.5% 水溶液の添加量が 10 ml (重合体に対して約 5 重量%) の場合、分散効果、タンゲステンの脱触効果から考えて充分であり、またクラミング時の速立ちからそれ以上加えることは効果的でない。

表 3 実施例 3 の結果

添加量	スラリー径 (μm)	残存タンゲステン 量(重量%)	色調	備考
水のみ	かたまり	0.068	赤黄色透明	比較例
1 ml	10~20	0.018	若干黄味	実施例
5 ml	7~12	0.012	微黄色透明	"
10 ml	5~10	0.007	"	"
エタノールアミン	かたまり	0.049	赤黄色透明	比較例

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 犬野善夫